

明 細 書

極薄接着剤層付銅箔及びその極薄接着剤層付銅箔の製造方法

技術分野

- [0001] 本件出願に係る発明は、銅箔を粗化处理することなく、プリプレグ、紙フェノール基材等のプリント配線板用の樹脂基板との良好な張り合わせ密着性確保することの出来る極薄接着剤層付銅箔及びその極薄接着剤層付銅箔の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来のプリント配線板製造に用いられてきた銅箔は、特許文献1を始め多くの文献に開示されているように、その片面に微細な銅粒を付着させる等により凹凸を形成する粗化处理が施されている。プリプレグ等の基材樹脂との張り合わせを行う際に、銅箔の粗化处理の凹凸形状が基材樹脂内に埋まり込みアンカー効果を得ることで、銅箔と基材樹脂との密着性を得てきたのである。
- [0003] 電解銅箔の場合を例に取れば、従来のプリント配線板用の電解銅箔は、電解工程と表面処理工程とを経て製造されるものである。電解銅箔の基体をなすバルク銅層は、ドラム形状をした回転陰極と、その回転陰極の形状に沿って対向配置する鉛系陽極等との間に、銅電解液を流し、電解反応を利用して銅を回転陰極のドラム表面に析出させ、この析出した銅が箔状態となり、回転陰極から連続して引き剥がして得られるものである。本件明細書では、この段階の銅箔を未処理箔と称することとする。
- [0004] この未処理箔の回転陰極と接触していた面は、鏡面仕上げされた回転陰極表面の形状が転写したものとなり、光沢を持ち滑らかな面であるため光沢面と称する。これに対し、析出サイドであった溶液側の表面形状は、析出する銅の結晶成長速度が結晶面ごとに異なるため、山形の凹凸形状を示すものとなり、これを粗面と称する。通常は、この粗面が銅張積層板を製造する際の絶縁材料との張り合わせ面となるのである。
- [0005] 次に、この未処理箔は、表面処理工程により、粗面への粗面化処理と防錆処理とが施される。粗面への粗面化処理とは、硫酸銅溶液中で、いわゆるヤケメッキ条件の電流を流し、粗面の山形の凹凸形状に微細銅粒を析出付着させ、直ちに平滑メッキ条件の電流範囲で被せメッキする事で、微細銅粒の脱落を防止するものである。従って

、微細銅粒を析出付着させた粗面のことを「粗化处理面」と称して用いている。そして、必要に応じて防錆処理等が施され電解銅箔が完成するのである。

[0006] ところが、近年は、プリント配線板を内蔵する電子デバイスの軽薄短小化、高機能化の流れを受け、プリント配線板の配線密度に対する要求も年々高まっている。しかも、製品品質としての向上を求められ、エッチングにより形成される回路形状そのものにも高度の要求がなされ、インピーダンスコントロールを完全に行えるレベルの回路エッチングファクターが求められてきたのである。

[0007] そこで、このような回路のエッチングファクターの問題を解決しようと、特許文献2に開示されているように、粗化处理を行っていない銅箔の表面に、基材樹脂との接着性を確保するため2層の組成の異なる樹脂層を設けて、粗化处理がなくとも良好な張り合わせ密着性等を得ようとする試みがなされてきた。

[0008] 特許文献1:特開平05-029740号公報

特許文献2:特開平11-10794号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、本件発明者等の知る限りにおいて、特許文献2に開示の樹脂付銅箔を用いても、粗化处理のない銅箔表面では、基材樹脂に対する安定した密着性を得ることが出来ないことが判明してきた。しかも、2層の組成の異なる樹脂層を設けているため、当該樹脂層の製造には2回以上の塗工工程を必要とし、製造コストの上昇を招くものであった。

[0010] 一方で、仮に、粗化处理していない銅箔をプリント配線板製造に用いることが出来れば、前述した銅箔の粗化处理工程を省略することが可能となる。その結果、生産コストの大幅な低減が可能であり、近年の国際的な価格競争を勝ち抜くことが可能となるのも事実である。しかも、銅箔の粗化处理がないとすれば、回路エッチングにおいて粗化处理部分を溶解するためのオーバーエッチングタイムを設ける必要がなくなりトータルエッチングコストの削減が可能で、得られる回路のエッチングファクターは飛躍的に向上することが考えられるのである。

[0011] 以上のことから、粗化处理を施していない銅箔をプリント配線板に用いることは、業

界において殆どあきらめられた技術でもあったのである。反言すれば、粗化处理を施していない銅箔をプリント配線板の製造に用いることが出来れば、プリント配線板のトータル製造コストを著しく削減することができ、市場に与える効果は計り知れないものとなるのである。

課題を解決するための手段

[0012] そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、本件発明に係る極薄接着剤層付銅箔に想到したのである。以下、「極薄接着剤層付銅箔」と「極薄接着剤層付銅箔の製造方法」に分けて説明することとする。

[0013] <極薄接着剤層付銅箔>

本件発明に係る極薄接着剤層付銅箔1は、図1に模式的に示した模式断面を持つものである。ここで、シランカップリング剤層2を極めて明確に記載しているが、透過電子顕微鏡を用いても現実の製品では完全に層状に確認できるものではなく、以下の説明をより分かりやすくするためのものである。なお、シランカップリング剤層2が無い場合もあり、係る場合のイメージは図1から容易に想像できるものである。即ち、本件発明に係る極薄接着剤層付銅箔1を最も単純に言い表せば、粗化处理の施されていない銅箔3の片面に極薄樹脂を備えたものである。本件発明に係る極薄樹脂層付銅箔の場合、この極薄樹脂層を「極薄プライマー樹脂層4」と称しているのである。従って、この模式断面から判断する限り、従来の樹脂付銅箔と称する製品の樹脂層が単に薄くなっただけであると見ることも可能である。

[0014] ところが、「粗化处理の施されていない銅箔の片面に樹脂基材との良好な張り合わせ密着性を確保するための極薄プライマー樹脂層を設けた銅箔であって、前記粗化处理の施されていない銅箔の表面粗さ(Rz)が $2\mu\text{m}$ 以下である面に、シランカップリング剤層を備え、そのシランカップリング剤層の上に換算厚さが $1\sim 5\mu\text{m}$ の極薄プライマー樹脂層を備えたことを特徴とするプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。」とすることで、本件発明の目的を達成できるものとなるのである。

[0015] まず、ここで「粗化处理の施されていない銅箔」とは、電解銅箔及び圧延銅箔等の種類、厚さに限定されるものではないことを明確にしているのである。しかも、電解銅箔の場合には、光沢面及び粗面の両面を対象に考えるものである。また、ここで言う

銅箔は、粗化处理は省略しているが、防錆処理は含んでも構わない意味で記載している。ここで言う防錆処理とは、亜鉛、真鍮等を用いた無機防錆、ベンゾトリアゾール、イミダゾール等の有機剤を用いた有機防錆等を含むものである。

[0016] ここで、粗化处理の施されていない銅箔の表面粗さ(Rz)を $2\mu\text{m}$ 以下としているのは、粗化处理していない粗面の場合でも表面粗さが $2\mu\text{m}$ を僅かに超えるものが存在しているためである。しかし、本件発明では電解銅箔の粗面を用いず、光沢面(Rzが $1.8\mu\text{m}$ 以下)であっても極薄プライマー樹脂層の存在によって、十分な基材樹脂に対する接着強度を得ることが出来るようになるのである。

[0017] シランカップリング剤層は、粗化处理していない銅箔表面と極薄プライマー樹脂層との濡れ性を改善し、基材樹脂にプレス加工したときの密着性を向上させるための助剤としての役割を果たすのである。ところで、プリント配線板の回路の引き剥がし強度は、従来から高いほどよいとされてきた。しかし、近年は、エッチング技術の精度の向上によりエッチング時の回路剥離は無くなり、プリント配線板業界におけるプリント配線板の取り扱い方法が確立され回路を誤って引っかけることによる断線剥離の問題も解消されてきた。そのため、近年は少なくとも 0.8kgf/cm 以上の引き剥がし強度があれば、現実の使用が可能といわれ、 1.0kgf/cm 以上あれば何ら問題ないと言われている。このことを考えるに、シランカップリング剤には、最も一般的なエポキシ官能性シランカップリング剤を始めオレフィン官能性シラン、アクリル官能性シラン等種々のものを用いることで、FR-4プリプレグに対する張り合わせを行い引き剥がし強度を測定すると 0.8kgf/cm 前後の引き剥がし強度が得られる。ところが、アミノ官能性シランカップリング剤又はメルカプト官能性シランカップリング剤を用いると、この引き剥がし強度が 1.0kgf/cm 以上となり特に好ましいのである。

[0018] シランカップリング剤層の形成は、一般的に用いられる浸漬法、シャワーリング法、噴霧法等、特に方法は限定されない。工程設計に合わせて、最も均一に銅箔とシランカップリング剤を含んだ溶液とを接触させ吸着させることのできる方法を任意に採用すれば良いのである。

[0019] ここで用いることの出来るシランカップリング剤を、より具体的に明示しておくことにする。プリント配線板用にプリプレグのガラスクロスに用いられると同様のカップリング

剤を中心にビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリンドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシジルブチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-3-(4-(3-アミノプロポキシ)プトキシ)プロピル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を用いることが可能である。

[0020] これらのシランカップリング剤は、溶媒としての水に0.5-10g/l溶解させて、室温レベルの温度で用いるものである。シランカップリング剤は、銅箔の表面に突きだしたOH基と縮合結合することにより、被膜を形成するものであり、いたずらに濃い濃度の溶液を用いても、その効果が著しく増大することはない。従って、本来は、工程の処理速度等に応じて決められるべきものである。但し、0.5g/lを下回る場合は、シランカップリング剤の吸着速度が遅く、一般的な商業ベースの採算に合わず、吸着も不均一なものとなる。また、10g/lを超える濃度であっても、特に吸着速度が速くなることもなく不経済となるのである。

[0021] 次に、極薄プライマー樹脂層は、1 μ m-5 μ mの厚さの非常に薄い樹脂層である。このような薄い樹脂層としたのは、本件発明に係る極薄接着剤層付銅箔とプリプレグ等の樹脂基材に張り合わせる熱間プレス加工時のレジンフローが殆ど起こらない状態を作り出すためである。従来の銅箔と樹脂基材との張り合わせにおいては、銅箔の粗化面に凹凸がありエアの噛み込み等を起こしており、このエア抜きを兼ねて1m²サイズの銅張積層板で端部から5mm-15mm程度のレジンフローを意図的に起こさせてきた。ところが、本件発明に係る極薄接着剤層付銅箔の場合には、このレジンフローが殆ど起こらないことが、粗化処理を行っていない銅箔面であっても、基材樹脂に対する良好な密着性を確保する上で最も重要な要因となるのである。

[0022] 本件明細書において、レジンフローはMIL規格のMIL-P-13949Gに準拠して測定したときの値で判断している。即ち、本件発明に係る極薄接着剤層付銅箔から10cm角試料を4枚サンプリングし、この4枚の試料を重ねた状態でプレス温度171℃、プレス圧14kgf/cm²、プレス時間10分の条件で張り合わせ、そのときのレジンフローを数1に従って計算して求めたのである。但し、本件明細書におけるレジンフローの測

定は、本件発明に係る極薄樹脂層付銅箔をそのまま用いたのでは、測定精度の鋭敏性が得られないため、40 μ m厚さの樹脂層を意図的に製造し、これを試料として用いるのである。参考として、通常のプリプレグを用いたとき及び通常の樹脂付銅箔(40 μ m厚さ樹脂層)のレジンフローは、20%前後である。

[0023] [数1]

$$\text{レジンフロー (\%)} = \frac{\text{流出樹脂重量}}{(\text{積層体重量}) - (\text{銅箔重量})} \times 100$$

[0024] この極薄プライマー樹脂層が1 μ m未満となると、いかに平滑で凹凸の無いように見える銅箔表面でも均一な厚さで被覆することは困難となるためである。これ対して、極薄プライマー樹脂層が5 μ mを超えると、下地の基材若しくはプリプレグとの界面剥離を起こしやすくなるのである。なお、この極薄プライマー樹脂層の厚さは、1m²あたりの完全平面に塗布したと考えたときの換算厚さである。

[0025] ここで、極薄プライマー樹脂層を構成する樹脂組成物に関して説明する。本件発明で用いる樹脂組成物は2種類に大別出来るものであり、以下「第1樹脂組成物」及び「第2樹脂組成物」に分別して説明する。

[0026] (第1樹脂組成物)

この第1樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなるものである。

[0027] ここで言う「エポキシ樹脂」とは、分子内に2個以上のエポキシ基を有するものであって、電気・電子材料用途に用いることのできるものであれば、特に問題なく使用できる。中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ブロム化エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂の群から選ばれる1種又は2種以上を混合して用いることが好ましい。

[0028] このエポキシ樹脂は、樹脂組成物の主体をなすものであり、20重量部〜80重量部

の配合割合で用いられる。但し、ここには以下に述べる硬化剤を含むものとして考えている。従って、硬化剤を含む状態での当該エポキシ樹脂が20重量部未満の場合には、熱硬化性を十分に発揮せず基材樹脂とのバインダーとしての機能及び銅箔との密着性を十分に果たし得ず、80重量部を越えると樹脂溶液としたときの粘度が高くなりすぎて銅箔表面への均一な厚さでの塗布が困難となるとともに、後に述べる芳香族ポリアミド樹脂ポリマーの添加量とのバランスがとれず、硬化後の十分な靱性が得られなくなる。

[0029] そして、エポキシ樹脂の「硬化剤」とは、ジシアンジアミド、イミダゾール類、芳香族アミン等のアミン類、ビスフェノールA、ブROM化ビスフェノールA等のフェノール類、フェノールノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂等のノボラック類、無水フタル酸等の酸無水物等である。エポキシ樹脂に対する硬化剤の添加量は、それぞれの当量から自ずと導き出されるものであるため、本来厳密にその配合割合を明記する必要性はないものとする。従って、本件発明では、硬化剤の添加量を特に限定していない。

[0030] 次に、「芳香族ポリアミド樹脂ポリマー」とは、芳香族ポリアミド樹脂とゴム性樹脂とを反応させて得られるものである。ここで、芳香族ポリアミド樹脂とは、芳香族ジアミンとジカルボン酸との縮重合により合成されるものである。このときの芳香族ジアミンには、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、m-キシレンジアミン、3, 3'-オキシジアニリン等を用いる。そして、ジカルボン酸には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸等を用いるのである。

[0031] そして、この芳香族ポリアミド樹脂と反応させるゴム性樹脂とは、天然ゴム及び合成ゴムを含む概念として記載しており、後者の合成ゴムにはスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム等がある。更に、形成する誘電体層の耐熱性を確保する際には、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム等の耐熱性を備えた合成ゴムを選択使用することも有用である。これらのゴム性樹脂に関しては、芳香族ポリアミド樹脂と反応して共重合体を製造するようになるため、両末端に種々の官能基を備えるものであることが望ましい。特に、CTBN(カルボキシ基末端ブタジエンニトリル)を用いることが有用である。

[0032] 芳香族ポリアミド樹脂ポリマーを構成することとなる芳香族ポリアミド樹脂とゴム性樹脂とは、芳香族ポリアミド樹脂が25wt%～75wt%、残部ゴム性樹脂という配合で用いることが好ましい。芳香族ポリアミド樹脂が25wt%未満の場合には、ゴム成分の存在比率が大きくなりすぎ耐熱性に劣るものとなり、一方、75wt%を越えると芳香族ポリアミド樹脂の存在比率が大きくなりすぎて、硬化後の硬度が高くなりすぎ、脆くなるのである。この芳香族ポリアミド樹脂ポリマーは、銅張積層板に加工した後の銅箔をエッチング加工する際に、エッチング液によりアンダーエッチングによる損傷を受けないことを目的に用いたものである。

[0033] この芳香族ポリアミド樹脂ポリマーには、まず溶剤に可溶であるという性質が求められる。この芳香族ポリアミド樹脂ポリマーは、20重量部～80重量部の配合割合で用いる。芳香族ポリアミド樹脂ポリマーが20重量部未満の場合には、銅張積層板の製造を行う一般的プレス条件で硬化しすぎて脆くなり、基板表面にマイクロクラックを生じやすくなるのである。一方、80重量部を越えて芳香族ポリアミド樹脂ポリマーを添加しても特に支障はないが、80重量部を越えて芳香族ポリアミド樹脂ポリマーを添加してもそれ以上に硬化後の強度は向上しないのである。従って、経済性を考慮すれば、80重量部が上限値であると言えるのである。

[0034] 「必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤」とは、3級アミン、イミダゾール系、尿素系硬化促進剤等である。本件発明では、この硬化促進剤の配合割合は、特に限定を設けていない。なぜなら、硬化促進剤は、銅張積層板製造の工程での生産条件性等を考慮して、製造者が任意に選択的に添加量を定めて良いものであるからである。

[0035] (第2樹脂組成物)

この第2樹脂組成物は、エポキシ樹脂(硬化剤を含む)、ポリエーテルサルホン樹脂、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなるものである。

[0036] ここで言う「エポキシ樹脂」とは、第1樹脂組成物の場合と同様の概念を適用できるため、ここでの説明は省略することとする。但し、この第2樹脂組成物の構成に用いる樹脂組成物は、可能な限り多官能型エポキシ樹脂を選択的に使用することが好ましい。

- [0037] このエポキシ樹脂は、樹脂組成物の主体をなすものであり、5重量部〜50重量部の配合割合で用いられる。但し、ここには第1樹脂組成物のところで述べたと同様の硬化剤を含むものとして考えている。従って、硬化剤を含む状態での当該エポキシ樹脂が5重量部未満の場合には、熱硬化性を十分に発揮せず基材樹脂とのバインダーとしての機能及び銅箔との密着性を十分に果たし得ず、50重量部を越えると、ポリエーテルサルホン樹脂の添加量とのバランスがとれず、硬化後の十分な靱性が得られなくなる。
- [0038] ポリエーテルサルホン樹脂は、末端に水酸基又はアミノ基を備える構造を持ち且つ溶剤に可溶なものでなければならない。末端に水酸基又はアミノ基がなければ、エポキシ樹脂との反応が行えず、溶剤に可溶でなければ固形分調整が困難となるからである。そして、上記エポキシ樹脂とのバランスを考え、50重量部〜95重量部の配合割合で用いられる。このポリエーテルサルホン樹脂は、プリント配線板の絶縁層を構成しての吸水性を低くして、プリント配線板としての表面絶縁抵抗の変動が小さくなるのである。ポリエーテルサルホン樹脂が50重量部未満の場合には、デスミア処理液による樹脂の損傷が急激に激しくなる。一方、ポリエーテルサルホン樹脂が95重量部を超えると、260℃の半田バスにフロートして行う半田耐熱試験での膨れが発生しやすくなるのである。
- [0039] そして、「必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤」とは、3級アミン、イミダゾール系、トリフェニルフォスフィンに代表されるリン化合物、尿素系硬化促進剤等である。本件発明では、この硬化促進剤の配合割合は、特に限定を設けていない。なぜなら、硬化促進剤は、銅張積層板製造の工程での生産条件性等を考慮して、製造者が任意に選択的に添加量を定めて良いものであるからである。
- [0040] <極薄接着剤層付銅箔の製造方法>
- 上述してきた本件発明に係る極薄接着剤層付銅箔の製造方法に関して説明する。ここでは、まず以下に述べる工程a.、工程b. の手順で極薄プライマー樹脂層の形成に用いる樹脂溶液を調整し、当該樹脂溶液を銅箔のシランカップリング剤層を形成した面に、1 μ m〜5 μ mの換算厚さ分を塗布し、乾燥させることで半硬化状態とすることを特徴とするプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔の製造方法を採用する

のである。

- [0041] 極薄プライマー樹脂層の形成に用いる樹脂溶液の調製に関して説明する。まず、工程a. では、エポキシ樹脂(硬化剤含む)、溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー若しくはポリエーテルサルホン樹脂、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤とを混合して樹脂混合物とする。
- [0042] 第1樹脂組成物を得ようとする場合には、20〜80重量部のエポキシ樹脂(硬化剤含む)、20〜80重量部の溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤とを混合して樹脂混合物とするのである。そして、第2樹脂組成物を得ようとする場合には、20〜50重量部のエポキシ樹脂(硬化剤含む)、50〜95重量部のポリエーテルサルホン樹脂、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤とを混合して樹脂混合物とするのである。ここに記載した各組成物及び配合割合に関してのそれぞれの説明は、上述のとおりであるので、ここでの説明は重複したものとなるため、記載を省略する。
- [0043] そして、工程b. では、前記樹脂混合物を、有機溶剤を用いて溶解し、樹脂固形分10wt%〜40wt%の樹脂溶液とするのである。例えば、第1樹脂組成物の場合はメチルエチルケトンとシクロペンタノンのいずれか一種の溶剤又はこれらの混合溶剤を用いて溶解するのである。メチルエチルケトンとシクロペンタノンを用いることとしたのは、銅張積層板の製造のプレス加工時の熱履歴により効率よく揮発除去することが容易であり、且つ、揮発ガスの浄化処理も容易であり、しかも、樹脂溶液の粘度を銅箔表面に塗布するのに最も適した粘度に調節することが容易だからである。そして、メチルエチルケトンとシクロペンタノンとの混合溶剤を用いて溶解することが、環境的な見地より現段階では最も好ましいのである。混合溶剤とする場合の、混合割合にも特に限定はないが、シクロペンタノンは芳香族ポリアミド樹脂ポリマーの調整ワニスに用いられる等して不可避免的に混入することも考えられ、シクロペンタノンが不可避免的に混入することを想定して、プリント配線板用途として考えたときの熱履歴における揮発除去の速度を考え、メチルエチルケトンとその共存溶媒とすることが好ましいのである。但し、ここに具体的に挙げた溶剤以外でも、本件発明で用いるすべての樹脂成分を溶解することの出来るものであれば、その使用が不可能というわけではない。

- [0044] そして、第2樹脂組成物の場合は、メチルエチルケトンやシクロペンタノン等での溶解が困難であるため、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を溶媒として用いるのである。特に、これらの溶媒を複数種混合した溶媒を用いることが、第2樹脂組成物の品質安定性を長期確保するという観点から、より好ましいのである。
- [0045] ここに述べた溶媒を用いて、樹脂固形分が10wt%～40wt%の樹脂溶液とするのである。ここに示した樹脂固形分の範囲が、銅箔の表面に塗布したときに、最も膜厚を精度の良いものとできる範囲である。樹脂固形分が10wt%未満の場合には、粘度が低すぎて、銅箔表面への塗布直後に流れて膜厚均一性を確保しにくいのである。これに対して、樹脂固形分が40wt%を越えると、粘度が高くなり、銅箔表面への薄膜形成が困難となるのである。
- [0046] 以上のようにして得られる樹脂溶液を、シランカップリング剤層を備えた銅箔の当該表面に塗布する場合には、特に塗布方法に関しては限定されない。しかし、 $1\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ の換算厚さ分を精度良く塗布しなければならないことを考えれば、薄膜形成に有利な所謂グラビアコーターを用いることが好ましい。また、銅箔の表面に樹脂被膜を形成した後の乾燥は、樹脂溶液の性質に応じて半硬化状態とすることのできる加熱条件を適宜採用すればよいのである。

発明の効果

- [0047] 本件発明に係る極薄樹脂層付銅箔は、粗化处理を行っていない未処理の銅箔の接着面に薄い樹脂層を備えるという単純な構造を持っているにも拘わらず、プリント配線板の基材樹脂との良好な接着性を確保できるものとなる。

発明を実施するための最良の形態

- [0048] 以下に、実施例及び比較例とを示して最良の実施形態を示すこととする。

実施例 1

- [0049] 本実施例においては、 $18\mu\text{m}$ 厚さの表面処理銅箔の表面粗さ R_z が $1.1\mu\text{m}$ の光沢面にシランカップリング剤層を形成し、その表面に第1樹脂組成物を用いた極薄プライマー樹脂層を形成し、極薄接着剤層付銅箔としたのである。なお、当該表面処理銅箔の表面処理層には、ニッケル $10\text{mg}/\text{m}^2$ 、亜鉛 $8\text{mg}/\text{m}^2$ 、クロム $3\text{mg}/\text{m}^2$ を

含んでいた。そして、これをFR-4プリプレグにプレス加工して張り合わせて引き剥がし強度を測定したのである。

[0050] 最初に極薄プライマー樹脂層を構成する第1樹脂組成物を製造した。この第1樹脂組成物を製造するにあたり、 α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(東都化成株式会社製YDCN-704)、溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、溶剤としてのシクロペンタノンとの混合ワニスとして市販されている日本化薬株式会社製のBP3225-50Pを原料として用いた。そして、この混合ワニスに、硬化剤としてのフェノール樹脂に大日本インキ株式会社製のVH-4170及び硬化促進剤として四国化成株式会社製の2E4MZを添加して以下に示す配合割合を持つ第1樹脂組成物とした。

[0051]	α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	38重量部
	芳香族ポリアミド樹脂ポリマー	50重量部
	フェノール樹脂	18重量部
	硬化促進剤	0.1重量部

[0052] この第1樹脂組成物を、更にメチルエチルケトンを用いて樹脂固形分を30重量%に調整することで樹脂溶液とした。

[0053] 一方、銅箔は、最初に濃度150g/l、液温30℃の希硫酸溶液に30秒浸漬して、油脂成分を除去すると共に、余分な表面酸化被膜の除去を行い清浄化し水洗した。そして、銅箔表面を乾燥させることなく、イオン交換水に5g/lの濃度となるよう γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを加えた溶液中に浸漬して吸着処理した。そして、電熱器で180℃雰囲気調整した炉内で4秒かけて、水分をとばし、シランカップリング剤の縮合反応を行いシランカップリング剤層を形成した。

[0054] 以上のようにして製造した樹脂溶液を、グラビアコーターを用いて、銅箔のシランカップリング剤層を形成した面に塗布した。そして、5分間の風乾を行い、その後140℃の加熱雰囲気中で3分間の乾燥処理を行い、半硬化状態の1.5 μ m厚さの極薄プライマー樹脂層を形成し、本件発明に係る極薄樹脂層付銅箔を得たのである。なお、レジンフローの測定に、プライマー樹脂層を40 μ m厚さとした樹脂付銅箔(以下、「レジンフロー測定用試料」と称する。)を製造した。

[0055] そして、このレジンフロー測定用試料から10cm角試料を4枚採取し、上述したMIL

-P-13949Gに準拠してレジンフローの測定を行った。その結果、レジンフローは1.5%であった。更に、この極薄樹脂層付銅箔を用いて、当該極薄樹脂層付銅箔の極薄プライマー層側を150 μ m厚さのFR-4プリプレグに当接させ、積層して180°C×60分の加熱条件下で熱間プレス成形することで両面銅張積層板の状態とした。

- [0056] また、一方で、半硬化状態の1.5 μ m厚さの極薄プライマー樹脂層を形成した極薄樹脂層付銅箔を用いて製造した銅張積層板の両面の銅箔層を整面し、その両面にドライフィルムを張り合わせて、エッチングレジスト層を形成した。そして、その両面のエッチングレジスト層に、0.2mm幅の引き剥がし強度測定試験用回路を露光現像し、エッチングパターンを形成した。その後、銅エッチング液で回路エッチングを行い、エッチングレジスト剥離を行い、回路を製造した。この時の引き剥がし強度は、一面側が1.18kgf/cm、他面側が1.21kgf/cmと非常に良好な実用可能な引き剥がし強度を示している。

実施例 2

- [0057] 本実施例においては、実施例1のカップリング剤処理を省略したに過ぎず、各工程の説明も重複したものとなるため、ここでの説明は省略し、評価結果のみを示すこととする。
- [0058] 実施例1と同様の樹脂溶液を、グラビアコーターを用いて、銅箔面に塗布した。そして、5分間の風乾を行い、その後140°Cの加熱雰囲気中で3分間の乾燥処理を行い、半硬化状態の1.5 μ m厚さの極薄プライマー樹脂層を形成し、本件発明に係る極薄樹脂層付銅箔を得たのである。なお、レジンフローの測定に、プライマー樹脂層を40 μ m厚さとした樹脂付銅箔(以下、「レジンフロー測定用試料」と称する。)を製造した。
- [0059] そして、このレジンフロー測定用試料から10cm角試料を4枚採取し、上述したMIL-P-13949Gに準拠してレジンフローの測定を行った。その結果、レジンフローは2.5%であった。更に、この極薄樹脂層付銅箔を用いて、当該極薄樹脂層付銅箔の極薄プライマー層側を150 μ m厚さのFR-4プリプレグに当接させ、積層して180°C×60分の加熱条件下で熱間プレス成形することで両面銅張積層板の状態とした。
- [0060] また、一方で、半硬化状態の1.5 μ m厚さの極薄プライマー樹脂層を形成した極

薄樹脂層付銅箔を用いて製造した銅張積層板の両面の銅箔層を整面し、その両面にドライフィルムを張り合わせて、エッチングレジスト層を形成した。そして、その両面のエッチングレジスト層に、0.2mm幅の引き剥がし強度測定試験用回路を露光現像し、エッチングパターンを形成した。その後、銅エッチング液で回路エッチングを行い、エッチングレジスト剥離を行い回路を製造した。この時の引き剥がし強度は、一面側が1.03kgf/cm、他面側が1.00kgf/cmと非常に良好な実用可能な引き剥がし強度を示している。

実施例 3

- [0061] 本実施例においては、実施例1と同様の18 μ 未処理銅箔の表面粗さRzが1.1 μ mの光沢面にシランカップリング剤層を形成し、その表面に第2樹脂組成物を用いた極薄プライマー樹脂層を形成し、極薄接着剤層付銅箔としたのである。実施例1の第1樹脂組成物を以下に述べる第2樹脂組成物に省略したに過ぎず、各工程の説明も重複したものとなるため、重複する部分の説明は省略し、第2樹脂組成物及び評価結果のみを示すこととする。
- [0062] 次のようにして、極薄プライマー樹脂層を構成する第2樹脂組成物を製造した。この第1樹脂組成物を製造するにあたり、エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製EPPN-502）、ポリエーテルサルホン樹脂（住友化学株式会社製スミカエクセルPES-5003P）、を原料として用いた。そして、この混合ワニスに、硬化促進剤としてイミダゾール系の2P4MHZ（四国化成株式会社製）を添加して第2樹脂組成物とした。これらの混合割合を変化させ、複数の配合割合（第2樹脂組成Aー第2樹脂組成E）を採用し実施した。この第2樹脂組成物のそれぞれを、更にジメチルホルムアミドを用いて樹脂固形分を30重量%に調整することで樹脂溶液とした。配合に関しては、表1に列挙する。
- [0063] そして、上記組成の異なるそれぞれの樹脂溶液を、グラビアコーターを用いて、銅箔面に塗布した。そして、5分間の風乾を行い、その後180℃の加熱雰囲気中で1分間の乾燥処理を行い、半硬化状態の1.5 μ m厚さの極薄プライマー樹脂層を形成し、本件発明に係る極薄樹脂層付銅箔を得たのである。なお、レジンフローの測定に、プライマー樹脂層を40 μ m厚さとした樹脂付銅箔（以下、「レジンフロー測定用試料」

と称する。)を製造した。

[0064] そして、このレジンフロー測定用試料から10cm角試料を4枚採取し、上述したMIL-P-13949Gに準拠してレジンフローの測定を行った。その結果、レジンフローは1.8%であった。更に、この極薄樹脂層付銅箔を用いて、当該極薄樹脂層付銅箔の極薄プライマー層側を150 μ m厚さのFR-4プリプレグに当接させ、積層して180℃×60分の加熱条件下で熱間プレス成形することで両面銅張積層板の状態とした。

[0065] また、一方で、半硬化状態の1.5 μ m厚さの極薄プライマー樹脂層を形成した極薄樹脂層付銅箔を用いて製造した銅張積層板の両面の銅箔層を整面し、その両面にドライフィルムを張り合わせて、エッチングレジスト層を形成した。そして、その両面のエッチングレジスト層に、0.2mm幅の引き剥がし強度測定試験用回路を露光現像し、エッチングパターンを形成した。その後、銅エッチング液で回路エッチングを行い、エッチングレジスト剥離を行い回路を製造した。この時の引き剥がし強度は、表1に列挙する事とする。

[0066] [表1]

			第2樹脂組成A	第2樹脂組成B	第2樹脂組成C	第2樹脂組成D	第2樹脂組成E
樹脂組成	エポキシ樹脂	重量部	50	40	30	20	5
	PES*	重量部	50	60	70	80	95
	硬化促進剤	重量部	1	1	1	1	1
	重量部合計		101				
引き剥がし強度	一面側	kgf/cm	0.60	0.75	0.83	0.96	1.17
	他面側		0.62	0.78	0.85	0.97	1.19
半田フロート試験		秒	600以上	600以上	543	538	480

* PES : ポリエーテルサルホン樹脂

比較例

[0067] (比較例1)

この比較例では、実施例1の半硬化状態の極薄プライマー樹脂層の厚さを20 μ mとして形成した樹脂層付銅箔を製造したのである。

[0068] そして、この樹脂層付銅箔から10cm角試料を4枚採取し、上述したMIL-P-13949Gに準拠してレジンフローの測定を行った。その結果、レジンフローは0.5%であった。更に、この樹脂層付銅箔を用いて、当該樹脂層付銅箔の樹脂層側を150 μ m厚さのFR-4プリプレグに当接させ、積層して180℃×60分の加熱条件下で熱間プ

レス成形することで両面銅張積層板の状態とした。

- [0069] 以上のようにして製造した銅張積層板の両面の銅箔層に、実施例と同様にして0.2mm幅の引き剥がし強度測定試験用回路を露光現像し、エッチングパターンを形成した。その後、銅エッチング液で回路エッチングを行い、エッチングレジスト剥離を行い、回路を製造した。この時の引き剥がし強度は、プリプレグとの界面剥離を起こしており、一面側が0.28kgf/cm、他面側が0.31kgf/cmであり、実施例1～実施例3よりも極めて低い引き剥がし強度となることが分かるのである。

- [0070] (比較例2)

本比較例では、上記した特許文献2に開示の樹脂組成物の一種を用いて、実施例で使用した18 μ 未処理銅箔の表面粗さRzが1.1 μ mの光沢面に樹脂層を形成し、接着剤層付銅箔としたのである。

- [0071] 最初に、特許文献2の製造例として記載されている次の樹脂組成物を製造した。即ち、ポリビニルブチラル樹脂(電気化学工業(株)、品番6000C:平均重合度2,400)の100重量部と、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)、品番N-673)の25重量部、アミノ樹脂(富士化成工業(株)、品名デラミンCTU-100)の20重量部とを、トルエン、メチルエチルケトン、メタノールからなる混合溶剤に溶解し、次いで、イミダゾール化合物(四国化成工業(株)、品番2E4MZCN)4重量部とヘキサメチレンジイソシアネート1重量部を添加して、固形分は18重量%の樹脂組成物とした。

- [0072] そして、この樹脂組成物を、前記未処理銅箔の光沢面に塗工した。塗工は、60 μ mギャップのバーコータを用い、室温で10分間風乾した後、60℃で5分乾燥し、更に120℃で5分間の乾燥を行った。このようにして、乾燥後の樹脂層の厚さ5 μ mの樹脂層付銅箔としたのである。

- [0073] そして、この樹脂層付銅箔から10cm角試料を4枚採取し、上述したMIL-P-13949Gに準拠してレジンフローの測定を行った。その結果、レジンフローは8.1%であった。更に、この樹脂層付銅箔を用いて、当該樹脂層付銅箔の樹脂層側を150 μ m厚さのFR-4プリプレグに当接させ、積層して180℃×60分の加熱条件下で熱間プレス成形することで両面銅張積層板の状態とした。

[0074] 以上のようにして製造した銅張積層板の両面の銅箔層に、実施例と同様にして0.2mm幅の引き剥がし強度測定試験用回路を露光現像し、エッチングパターンを形成した。その後、銅エッチング液で回路エッチングを行い、エッチングレジスト剥離を行い、回路を製造した。この時の引き剥がし強度は、一面側が0.45kgf/cm、他面側が0.38kgf/cmであり、実施例よりも極めて低い引き剥がし強度となることが分かるのである。しかも、特許文献2に開示の樹脂組成物は1種類を用いても、実施例1ー実施例3に示す本件発明に係る極薄樹脂層付銅箔と同程度の引き剥がし強度が得られないことも理解できるのである。

産業上の利用可能性

[0075] 本件発明に係る極薄樹脂層付銅箔は、粗化处理を行っていない未処理の銅箔の接着面に薄い樹脂層を備えるという単純な構造を持っている。しかしながら、従来のプリント配線板業界の常識を覆すほどに、良好な基材樹脂との接着性を確保できるものである。そして、粗化处理を行っていない銅箔を用いているため、通常 of 粗化处理を行った銅箔に比べ、ファインピッチパターンの形成が容易となり、パッケージ製品に求められるレベルの回路形成も容易となる。本件発明に係る極薄樹脂層付銅箔は、単純な層構成を持つが故に、その製造プロセスも非常に単純であり、従来の樹脂付銅箔と比べ、大幅な工程の省略が可能となり、樹脂付銅箔の製造コストの大幅な削減が可能となるのである。しかも、粗化处理層を備えていない銅箔を使用しているため、回路エッチングのプロセスでも、オーバーエッチングタイムを設ける必要がなくなり、加工コストを大幅に削減することもできるのである。

図面の簡単な説明

[0076] [図1]銅箔の片面に極薄プライマー樹脂層を設けた極薄樹脂層付銅箔の模式断面図。

符号の説明

- [0077]
- 1 極薄樹脂層付銅箔
 - 2 シランカップリング剤層
 - 3 銅箔層
 - 4 極薄プライマー樹脂層

請求の範囲

- [1] 粗化处理の施されていない銅箔の片面に樹脂基材との良好な張り合わせ密着性を確保するための極薄プライマー樹脂層を設けた銅箔であって、
前記粗化处理の施されていない銅箔の表面粗さ(Rz)が $2\mu\text{m}$ 以下である面に、換算厚さが $1\sim 5\mu\text{m}$ の極薄プライマー樹脂層を備えたことを特徴とするプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。
- [2] 極薄プライマー樹脂層を設けた銅箔表面に、シランカップリング剤層を備えた請求項1に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。
- [3] 前記シランカップリング剤層はアミノ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤を用いて形成したものである請求項2に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。
- [4] 前記極薄プライマー樹脂層は、20～80重量部のエポキシ樹脂(硬化剤を含む)、20～80重量部の溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなる樹脂混合物を用いて形成したものである請求項1に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。
- [5] 前記極薄プライマー樹脂層に用いる芳香族ポリアミド樹脂ポリマーは、芳香族ポリアミドとゴム性樹脂とを反応させることで得られるものである請求項4に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。
- [6] 前記極薄プライマー樹脂層は、20～50重量部のエポキシ樹脂(硬化剤を含む)、50～95重量部のポリエーテルサルホン樹脂(末端に水酸基又はアミノ基を持ち且つ溶剤に可溶なもの)、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなる樹脂混合物を用いて形成したものである請求項1に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。
- [7] MIL規格におけるMIL-P-13949Gに準拠して測定したときのレジンフローが5%以内である請求項1に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。
- [8] プリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔の製造方法であって、以下の工程a.、工程b.の手順で極薄プライマー樹脂層の形成に用いる樹脂溶液を調製し、当該樹脂溶液を銅箔のシランカップリング剤層を形成した面に、 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の換算厚さ分を塗

布し、乾燥させることで半硬化状態とすることを特徴とするプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔の製造方法。

工程a. エポキシ樹脂(硬化剤含む)、溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー若しくはポリエーテルサルホン樹脂、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤とを混合して樹脂混合物とする。

工程b. 前記樹脂混合物を、有機溶剤を用いて溶解し、樹脂固形分10wt%〜40wt%の樹脂溶液とする。

- [9] 請求項1に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。
- [10] 請求項2に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。
- [11] 請求項3に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。
- [12] 請求項4に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。
- [13] 請求項5に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。
- [14] 請求項6に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。
- [15] 請求項7に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。

[2004年11月16日(16.11.2004)国際事務局受理 : 出願当初の請求の範囲6は補正された;他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. 粗化处理の施されていない銅箔の片面に樹脂基材との良好な張り合わせ密着性を確保するための極薄プライマー樹脂層を設けた銅箔であって、

前記粗化处理の施されていない銅箔の表面粗さ(Rz)が2 μ m以下である面に、換算厚さが1~5 μ mの極薄プライマー樹脂層を備えたことを特徴とするプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。

2. 極薄プライマー樹脂層を設けたる銅箔表面に、シランカップリング剤層を備えた請求項1に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。

3. 前記シランカップリング剤層はアミノ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤を用いて形成したものである請求項2に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。

4. 前記極薄プライマー樹脂層は、20~80重量部のエポキシ樹脂(硬化剤を含む)、20~80重量部の溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなる樹脂混合物を用いて形成したものである請求項1に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。

5. 前記極薄プライマー樹脂層に用いる芳香族ポリアミド樹脂ポリマーは、芳香族ポリアミドとゴム性樹脂とを反応させることで得られるものである請求項4に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。

6. (補正後)前記極薄プライマー樹脂層は、5~50重量部のエポキシ樹脂(硬化剤を含む)、50~95重量部のポリエーテルサルホン樹脂(末端に水酸基又はアミノ基を持ち且つ溶剤に可溶なもの)、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなる樹脂混合物を用いて形成したものである請求項1に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。

7. MIL規格におけるMIL-P-13949Gに準拠して測定したときのレジンフローが5%以内である請求項1に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔。

8. プリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔の製造方法であって、以下の工程a.、工程b.の手順で極薄プライマー樹脂層の形成に用いる樹脂溶液を調製し、当該樹脂溶液を銅箔のシランカップリング剤層を形成した面に、1 μ m~5 μ mの換算厚さを塗布し、乾燥させることで半硬化状態とすることを特徴とするプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔の製造方法。

工程a. エポキシ樹脂(硬化剤含む)、溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリ

マー若しくはポリエーテルサルホン樹脂、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤とを混合して樹脂混合物とする。

工程 b. 前記樹脂混合物を、有機溶剤を用いて溶解し、樹脂固形分 10 wt % ~ 40 wt % の樹脂溶液とする。

9. 請求項 1 に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。
10. 請求項 2 に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。
11. 請求項 3 に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。
12. 請求項 4 に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。
13. 請求項 5 に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。
14. 請求項 6 に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。
15. 請求項 7 に記載のプリント配線板用の極薄接着剤層付銅箔を用いた銅張積層板。

条約19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第6項に記載の極薄プライマー樹脂層を構成するエポキシ樹脂の組成量と、明細書内に記載した該当のエポキシ樹脂組成量に関する記載との不整合が生じていたので、その数値的不整合を解消するための数値範囲修正を行った。

その他、請求項に関しては一切の補正は、行っていない。

[図1]

